Über die Einwirkung von Formaldehyd

auf

Glykonsäure und Zuckersäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Henneberg

aus Magdeburg.

Berlin 1896.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

I. Einleitung.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf die mehrwertigen Alkohole ist vor kurzem in einer Arbeit von Schulz[1]) untersucht worden. Es wurde nachgewiesen, dass sich der Formaldehyd sehr leicht mit diesen Alkoholen condensiert, und zwar so, dass das Sauerstoffatom des Aldehydes sich mit zwei Wasserstoffatomen der alkoholischen Hydroxylgruppen zu Wasser verbindet, während die Methylengruppe an die Stelle dieser Wasserstoffatome tritt und zwei, wahrscheinlich benachbarte Gruppen des Alkohols mit Hülfe von zwei Atomen Sauerstoff vereinigt. Die Alkohole, in denen die Hydroxylgruppen in einer geraden Zahl vorhanden sind, liefern so Verbindungen, in denen die Hälfte der vorhandenen Hydroxyle an Methylen zugegen ist. Bei den Alkoholen mit einer ungeraden Zahl an Hydroxylen sind Verbindungen gewonnen, welche die eine überbleibende alkoholische Gruppe noch unverändert enthalten, während in je zwei der übrigen Hydroxyle eine Methylengruppe eingetreten ist. Der Zweck meiner Arbeit ist nun, zu untersuchen, in welcher Weise Formaldehyd auf die Alkoholsäuren, in denen bekanntlich neben mehreren Hydroxylgruppen auch die Carboxylgruppe ein- oder mehrmals vorhanden ist, einwirkt, und welchen Einfluss die Carboxylgruppen auf die Reaktion ausüben würden. Zu dieser Untersuchung boten sich ausser der Milchsäure und der Weinsäure die relativ leicht herzustellenden Säuren Glykonsäure und Zuckersäure, und die Schleimsäure.

---

[1]) Dissertation Göttingen 1894.

Es sei gleich bemerkt, dass die Versuche mit Glykonsäure und Zuckersäure erfolgreich gewesen sind, während die Schleimsäure keinen Erfolg gegeben hat. Bei der Weinsäure darf noch nicht sicher entschieden werden, wie die am Ende meiner Arbeit aufgeführten Versuche zeigen. Während meiner Untersuchungen war Professor Henry[1]) damit beschäftigt, die Einwirkung von Formaldehyd auf Milchsäure festzustellen. Es gelang ihm so, eine Methylenmilchsäure herzustellen, eine Verbindung, in der sich, im Gegensatz zu den von mir dargestellten Säuren, die Carboxylgruppe an der Reaktion beteiligt.

II. Einwirkung von Formaldehyd auf Glykonsäure.

I. Die Herstellung der Glykonsäure.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser nicht oder kaum durch den Handel zu beziehenden Substanz bildete Dextrose. Je hundert Gramm reiner Traubenzucker aus Chicago wurden in 700 ccm Wasser gelöst und mit 175 g Brom versetzt. Diese Lösung wurde unter Umschütteln zwei Tage in einem Kolben sich selbst überlassen. Auf dem Wasserbad wurde dann in einer flachen Schale das überschüssige Brom verjagt, bis die Lösung farblos geworden war. Nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk wurde die Flüssigkeit bis zum Syrup mit einem Rührwerk eingedickt. Mit Alkohol wurde dann der glykonsaure Kalk ausgefällt, die zähe Masse wieder in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol ausgefällt, was unter Umständen noch zum dritten Mal wiederholt werden musste. Die nunmehr in wenig Wasser gelöste Masse gab nach ungefähr 24 Stunden einen dichten Krystallkuchen, welcher ausgepresst und unter Zusatz

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3. sér., t. XXIX, No. 2, pp. 219—222, 1895, Septbr. Abdr.

von Kohle umkrystallisiert wurde. Sehr bald krystallisierte dann der glykonsaure Kalk als eine schöne weisse Masse aus. Zu meinen Untersuchungen wandte ich zuerst diesen glykonsauren Kalk selbst an, später zersetzte ich diese Verbindung mit Oxalsäure und benutzte die freie Glykonsäure, die ich durch Eindampfen als farblosen Syrup erhielt.

2. Herstellung der Glykonsäure-Formaldehydverbindung.

Es wurden glykonsaurer Kalk, 40procentiger Formaldehyd und concentrierte Salzsäure zu gleichen Teilen in einem Kölbchen mit Rückflussrohr eine Stunde auf 100 bis 110 Grad im Glycerinbade erhitzt und dann auf dem Wasserbad in einer flachen Schale etwas eingedampft. Hierbei entstand bald ein dicker Krystallbrei, der nach dem Erkalten und Stehen bis zum folgenden Tage von der Mutterlauge durch Absaugen sich trennen liess. Die Mutterlauge ergab bei weiterem Abdampfen noch weitere Mengen der Verbindung. Die sich in der Mutterlauge ansammelnde Salzsäure schien den Körper jedoch schliesslich zu zersetzen, da ein stark saurer brauner Syrup zurückblieb, der nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen war. Ebenso verhinderte die Krystallisation jedenfalls das aus dem glykonsauren Kalk mit der Salzsäure entstandene Chlorcalcium, welches sich in diesen Mutterlaugen ansammelt. Um die letztgenannte Schädlichkeit zu vermeiden, habe ich später die freie Glykonsäure (nicht das Kalksalz) mit Formaldehyd und Salzsäure zusammengebracht. Die beste Ausbeute erhielt ich bei folgendem Verfahren. Auf den Syrup, der von 50 g glykonsaurem Kalk durch Zersetzen mit der genau erforderlichen Menge Oxalsäure erhalten war[1]), wurden 35 g Formaldehyd und 30 g Salzsäure angewandt.

[1]) Hierbei benutzte ich die von Tollens mehrfach beschriebene Tüpfelprobe mit Tröpfchen der betreffenden geklärten Flüssigkeiten, welche auf einer Glasplatte mit Chlorcalcium und Oxalsäure versetzt wurden.

Aus je 50 g glykonsauren Kalk wurden so allmählich incl. der aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystalle 10--15 g lufttrockne, reine Methylenglykonsäure erhalten. Durch Hinzuthun von Formaldehyd zur braunen, stark salzsäurehaltigen Mutterlauge und längeres Abdampfen auf dem Wasserbade konnten kleinere Mengen noch erhalten werden. Der abgesogene Krystallbrei wurde durch Kohle entfärbt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus vielem Wasser in feine, glänzende, weisse Nädelchen verwandelt.

Analysen:

I. 0,2042 g lufttrockne Substanz gaben 0,3264 g CO_2 und 0,1096 g H_2O.

II. 0,1950 g l. S. gaben 0,3122 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.

Berechnung für $C_8H_{12}O_7$.

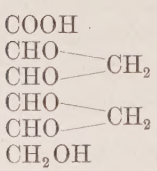
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	43,64	43,59	43,66
H	5,45	5,96	5,98
O	50,91	50,49	50,37

Es ist nach diesen Analysen die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_7$, und demnach sind in das Molekül der Glykonsäure 2 Moleküle Methylen nach der folgenden Gleichung eingetreten

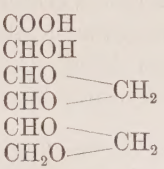
$$C_6H_{12}O_7 + 2\,CH_2O = C_8H_{12}O_7 + 2\,H_2O.$$

Die Strukturformel muss demnach eine der folgenden sein

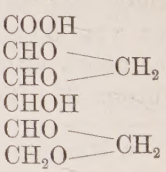
I.



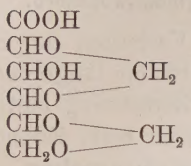
II.



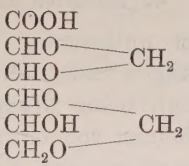
III.



IV.



V.



Welche dieser aufgezählten Formeln die wahrscheinlichste ist, möchte schwer bestimmt zu entscheiden sein. Vielleicht ist die Formel II die wahrscheinlichste, weil die Carboxylgruppe den Eintritt der Methylengruppe zu erschweren scheint, und diese Formel die Methylengruppen möglichst entfernt von der COOH-Gruppe aufweist. Wenn man annimmt, dass nur benachbarte Hydroxylgruppen Methylen aufnehmen, sind die Formeln IV und V ganz auszuschliessen.

Krystallwasser ist nicht vorhanden, wie eine Trockenprobe bei 100° ergab.

3. Titration.

Es wurden 0,1554 g Säure angewandt und 2,15 ccm $^1/_3$-Normal-NaOH bis zur Neutralisation gebraucht. Die in der Kälte neutralisierte Flüssigkeit zeigte auch nach dem Aufkochen noch neutrale Reaktion. Da das Molekulargewicht von $C_8H_{12}O_7 = 220$ ist, so hätte ich nach der Gleichung: $220 : 3000 = 0{,}1554 : x$ 2,12 ccm NaOH für die angewandte Menge theoretisch brauchen müssen.

Da hiernach die Di-Methylen-Glukonsäure eine einbasische Säure ist, ist die Carboxylgruppe durch den Formaldehydeintritt nicht verändert worden, und sie ist somit auch nicht in Laktonbindung vorhanden.

Die Verbindung darf daher als Dimethylenglykonsäure bezeichnet werden.

4. Verhalten der Dimethylenglykonsäure.

Zuerst untersuchte ich das Verhalten der Säure zu Alkalilösungen und fand, dass selbst bei längerem Kochen mit concentriertem Alkali keine Zersetzung eintritt. Dagegen scheinen concentrierte Säuren beim Kochen etwas Formaldehyd aus der Verbindung abzuspalten. Man erhält nämlich beim Kochen der Säure mit Salzsäure und etwas Phloroglucin einen braunen amorphen Niederschlag, welcher dem beim Erwärmen von Formaldehydlösung, Salzsäure und Phloroglucin entstehenden sehr ähnlich ist. Die rote Färbung und die Spectralerscheinungen der Pentosenreaktion traten hierbei nicht ein. Dies Abspalten von Formaldehyd durch Salzsäure erklärt, dass, wenn zuviel Salzsäure in den Gemengen von Glykonsäure und Formaldehyd zugegen ist, wie z. B. in den Mutterlaugen der Darstellung, der Eintritt von Methylen in die Säure nicht mehr stattfindet.

5. Lösungsverhältnisse.

Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In 7,4648 g Wasser bei 13° C. waren 0,0629 g Substanz gelöst, also ist in 117,67 Teilen Wasser 1 Teil der Säure löslich. Auch in Äther, Alkohol und Chloroform ist die Lösungsmenge eine sehr geringe.

Die Dimethylenglykonsäure schmilzt im lufttrocknen Zustand bei 220°. Auch durch Wärme oder durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet zeigen die Krystalle denselben Schmelzpunkt.

6. Optisches Verhalten.

Als Lösungsmittel wurde Wasser benutzt, und zwar wurde zuerst die gesättigte Lösung untersucht, deren specifisches Gewicht zu 1,00326 bestimmt wurde.

I. Im 200 mm-Rohr drehte die gesättigte Lösung (7,4648 g enthielten 0,0629 g Substanz) im Schmidt-Hänschschen Halbschattenapparat 2° nach rechts.

$$^{(\alpha)}D = \frac{+ 2 \times 0{,}344 \times 7{,}4648}{0{,}0629 \times 2 \times 1{,}00326} = + 40{,}69^{0}\,r.$$

II. 0,2447 g in 30 cc Wasser gelöst, drehten im 400 mm-Rohr 3,9° nach rechts.

$$^{(\alpha)}D = \frac{3{,}9 \times 0{,}344 \times 30}{0{,}2447 \,.\, 4} = 41{,}12^{0}\,r.$$

7. Salze der Dimethylenglykonsäure.

Darstellungsweise: Je nach der Löslichkeit der angewandten Basen wurden die Substanzen in der Kälte oder Wärme bis zur möglichst genauen Neutralisation zusammengebracht. Die Lösung wurde dann in der Wärme oder über Schwefelsäure bis zum Syrup eingedunstet. Die Krystallisationsfähigkeit war bei dem Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Zinksalz am grössten. Diese konnten leicht erhalten und auch umkrystallisiert werden. Weniger leicht waren das Calciumsalz und das Strontiumsalz im krystallisierten Zustand zu bekommen. Das Bariumsalz erhielt ich einmal nach langem Stehen, bald in der feuchten Kammer, bald im Schwefelsäureexsiccator in Gestalt schöner Oktaeder. Beim zweiten Versuch, es in grösserer Menge herzustellen, gelang dies jedoch auf keine Weise. Schliesslich sei noch das Kupfersalz hier erwähnt, welches in feinen hellblauen Nadeln aus der mit Kupferoxydschlamm gesättigten Säurelösung durch Überschichtung mit absolutem Alkohol nach einigen Tagen gewonnen wurde. Das Blei- und das Magnesiumsalz wurden überhaupt nicht im krystallisierten Zustand erhalten. Diese, wie einige andere schwer krystallisierende Salze musste ich mit Alkohol ausfällen und als weisses amorphes Pulver analysieren. Alle Salze ohne Ausnahme sind in Wasser sehr leicht löslich, am wenigsten noch das Kaliumsalz. Alkohol, sowie Alkohol mit etwas Äther fällen sie sofort aus ihren Lösungen aus. Einiges Charakteristische der einzelnen Salze und das Ergebnis der Analysen soll im folgenden aufgezählt werden.

a) Natriumsalz.

Dieses Salz wurde durch Sättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Im Schwefelsäureexsiccator krystallisierte es sehr bald in langen Nadeln aus.

Analysen:

I. 0,2441 g l. S. ergaben 0,3167 g CO_2 und 0,1301 g H_2O[1]).

II. 0,2440 g l. S. gaben 0,3187 g CO_2 und 0,1290 g H_2O.

Die Bestimmung des Natriums wurde im Platintiegel ausgeführt. Durch vorsichtiges Glühen wurde die Substanz, die sich ungemein aufblähte, verbrannt, die Masse darauf mit wenig Schwefelsäure befeuchtet, bis zur Trockne eingedampft und geglüht. Der Rest der Schwefelsäure wurde durch Glühen mit kohlensaurem Ammonium verjagt.

III. 0,2052 g l. S. ergaben 0,0529 g Na_2SO_4, dies entspricht 0,017137 g Natrium.

IV. 0,1518 g l. S. ergaben 0,0391 g Na_2SO_4, was 0,01266 g Natrium entspricht.

Zur Wasserbestimmung wurde dieses Salz 3 Stunden auf 100° erhitzt.

V. 0,2187 g l. S. gaben 0,0225 g Wasser.

VI. 0,1518 g l. S. gaben 0,0158 g Wasser.

Diese Zahlen entsprechen am besten einer Formel mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser.

	Berechnet			Gefunden			
$C_8H_{11}O_7Na + 1^1/_2H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_8	35,69	35,38	35,62	—	—	—	—
H_{14}	5,20	5,92	5,87	—	—	—	—
Na	8,55	—	—	8,35	8,34	—	—
$O_{8^1/_2}$	50,56	—	—	—	—	—	—
$(H_2O)_{1^1/_2}$	10,04	—	—	—	—	10,40	10,41

[1]) Alle Verbrennungen von Substanzen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, sind mit chromsaurem Blei ausgeführt worden.

Die Zusammensetzung dieses Salzes dürfte vielleicht $C_8H_{11}O_7Na + 2\,H_2O$ sein, und durch das längere Trocknen an der Luft dürfte eine geringe Verwitterung eingetreten sein.

b) Kaliumsalz.

Bald nach dem Sättigen der Säurelösung mit Kaliumhydroxyd in der Kälte schieden sich beim Stehen im Schwefelsäureexsiccator compakte Krystalle ab. Das Salz scheint etwas hygroskopisch zu sein.

Die Kalibestimmung wurde genau wie die angeführte Natriumbestimmung ausgeführt.

Analysen:

I. 0,1694 g l. S. ergaben 0,0539 g K_2SO_4 = 0,02462 g K.
II. 0,2696 g l. S. gaben 0,0863 g K_2SO_4 = 0,03868 g K.
III. 0,2167 g l. S. gaben bei der Trockenbestimmung bei 100° 0,0215 g Wasser.

Die Formel $C_8H_{11}O_7K + H_2O$ würde verlangen:

		Gefunden		
		I.	II.	III.
K	14,13	14,53	14,35	—
H_2O	6,52	—	—	9,92.

c) Ammoniumsalz.

Dieses Salz wurde nach dem Neutralisieren der Lösung der Säure mit Ammoniak und nach längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator in schönen Krystallen erhalten. Da dieses Salz sehr leicht Ammoniak abzugeben scheint und bald säuerliche Reaktion zeigt, so musste es wiederholt mit Ammoniak befeuchtet und dann an der Luft getrocknet werden.

Analysen:

I. 0,4084 g l. S. gaben 0,5319 g CO_2 und 0,2638 g H_2O.

Die Ammoniakbestimmung wurde durch Überdestillieren im Kjeldahlapparat vorgenommen, das überdestillierte Ammoniak mit $^1/_3$ Norm.-Oxalsäure titriert.

II. 0,5522 g sättigten hierbei 6,27 cc Oxalsäure = 0,03762 g NH_4.
III. 0,6057 g sättigten 6,85 cc Oxalsäure = 0,0411 g NH_4.

IV. 0,2728 g l. S. gaben bei 2 stündigem Trocknen bei 100° 0,0370 g Wasser.

Die Formel $C_8H_{11}O_7(NH_4) + 2\,H_2O$ scheint am besten mit den gefundenen Zahlen übereinzustimmen.

Berechnet		Gefunden			
$C_8H_{11}O_7NH_4 + 2H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C_8	35,16	35,52	—	—	—
H_{19}	6,96	7,18	—	—	—
N	5,13	—	5,29	5,31	—
(NH_4)	(6,59)	—	(6,81)	(6,83)	—
O_9	52,75	—	—	—	—
$2H_2O$	13,18	—	—	—	13,56

d) Magnesiumsalz.

Die Lösung der Dimethylenglykonsäure wurde durch Kochen mit Magnesiumoxyd gesättigt. Da die bis zum Syrup eingedampfte Menge auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wurde mit absolutem Alkohol das Salz ausgefällt, abfiltriert und zu feinem Pulver verrieben.

Analysen:

I. 0,1621 g l. S. gaben 0,0122 g MgO = 0,007356 g Mg.

II. 0,1628 g l. S. gaben 0,0115 g MgO = 0,006934 g Mg.

Diese Bestimmungen wurden im Platintiegel durch Glühen ausgeführt.

III. 0,1621 g l. S. ergaben 0,03 g Wasser.

IV. 0,1628 g l. S. ergaben 0,0305 g Wasser.

Die Formel $(C_8H_{11}O_7)_2Mg + 6\,H_2O$ stimmt am besten mit den Analysenergebnissen überein.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Mg	4,26	4,53	4,26	—	—
H_2O	18,93	—	—	18,51	18,73

e) Calciumsalz.

Aus der mit Calciumkarbonat kochend gesättigten, dann filtrierten und über Schwefelsäure gebrachten Lö-

sung der Säure krystallisierte nach längerer Zeit dieses Salz in undeutlichen Krystallen aus. Auch Alkohol fällt das Salz aus, und eine zweite Menge dieses Salzes wurde hergestellt, indem die wie oben gewonnene Lösung mit Alkohol versetzt, und der entstandene Niederschlag so lange in der alkoholischen Flüssigkeit gelassen wurde, bis er deutlich krystallinisch geworden war.

Analysen

der aus Wasser krystallisierten Menge:

I. 0,2167 g l. S. gaben 0,2709 g CO_2 und 0,1290 g Wasser.
II. 0,1744 g l. S. gaben 0,0182 g CaO = 0,0130 g Ca.
III. 0,1791 g l. S. gaben 0,0189 g CaO = 0,0135 g Ca.

Der Kalk wurde im Platintiegel durch Glühen als Oxyd gewonnen.

Bei der Wasserbestimmung zeigte sich, dass das Krystallwasser bei diesem Salz nur ausserordentlich schwer zu entfernen ist. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 110° konnte noch immer keine Gewichtskonstanz erreicht werden. Erst nach weiterem 2 stündigen Erhitzen auf 150° erhielt ich Gewichtskonstanz. — Versuchsweise erhitzte ich dann weiter längere Zeit auf 160°, wobei der Körper deutlich gelblich wurde.

IV. 0,1744 g l. S. gaben bei 150° 0,0232 g Wasser.
V. 0,1791 g l. S. bei derselben Temperatur 0,0233 g Wasser.

Die Analysenergebnisse stimmen mit der Formel $(C_8H_{11}O_7)_2Ca + 4\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden				
$(C_8H_{11}O_7)_2Ca + 4\,H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	34,91	34,09	—	—	—	—
H	5,45	6,61	—	—	—	—
O	52,36	—	—	—	—	—
Ca	7,27	—	7,45	7,54	—	—
H_2O	13,09	—	—	—	13,30	13,01

Analysen

des mit Alkohol ausgefällten Salzes:

I. 0,3350 g l. S. ergaben 0,4228 g CO_2 und 0,1829 g Wasser.

II. 0,1957 g l. S. gaben 0,0205 g CaO = 0,01468 g Ca.
III. 0,1927 g l. S. gaben 0,0200 g CaO = 0,01428 g Ca.
IV. 0,1957 g l. S. verloren an Wasser bei 150° 0,0254.
V. 0,1927 g l. S. ergaben 0,0262 g Wasser.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	34,42	—	—	—	—
H	6,05	—	—	—	—
Ca	—	7,48	7,41	—	—
H_2O	—	—	—	12,98	13,59

Die Resultate beweisen also, dass die auf verschiedenen Wegen dargestellten Salze identisch sind.

f) Strontiumsalz.

Nach dem genauen Neutralisieren in der Kälte mit Strontiumhydroxyd und nach einigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich sehr bald feine Nädelchen ab.

Analysen:

I. 0,3173 g l. S. gaben 0,3484 g CO_2 und 0,1693 g Wasser.
II. 0,3049 g l. S. gaben 0,3328 g CO_2 und 0,1659 g Wasser.

Da die Bestimmungen des Strontiums als Oxyd unregelmässige Zahlen trotz langen Glühens ergaben, wurde das Strontium durch Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen in Sulfat verwandelt.

III. 0,2387 g l. S. ergaben 0,0665 g $SrSO_4$ = 0,03167 g Sr.
IV. 0,1301 g l. S. ergaben 0,0370 g $SrSO_4$ = 0,01762 g Sr.

Die Wasserbestimmung machte grosse Schwierigkeit, da erst nach 5stündigem Erhitzen auf 150° Gewichtskonstanz erreicht werden konnte. Die so getrocknete Menge zeigte schwach gelbliche Farbe.

V. 0,2387 g l. S. verloren an Gewicht 0,0462 g.

Die Analysenergebnisse stimmen mit der Formel $(C_8H_{11}O_7)_2Sr + 7H_2O$ überein.

	Berechnet	Gefunden				
$(C_8H_{11}O_7)_2Sr+7H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	29,47	29,94	29,77	—	—	—
H	5,53	5,93	6,05	—	—	—
Sr	13,40	—	—	13,27	13,54	—
H_2O	19,35	—	—	—	—	19,39

g) Bariumsalz.

Die Lösung der Säure wurde in der Kälte mit Bariumhydroxyd neutralisiert. Eine kleine Probe des Filtrates ergab nach langen vergeblichen Versuchen schöne, sehr leicht zerfliessliche Oktaeder. Obgleich mit diesen eine grössere ebenso bereitete Menge der Salzlösung geimpft wurde, wollte es nicht wieder gelingen, Krystalle zu erhalten. Mit absolutem Alkohol wurde darauf die ganze Menge ausgefällt, das Salz abfiltriert, fein zerrieben und getrocknet.

Das Barium wurde durch Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure im Platintiegel als Sulfat bestimmt.

I. 0,2583 g l. S. gaben 0,0923 g $BaSO_4$ = 0,05427 g Ba.
II. 0,2386 g l. S. gaben 0,0854 g $BaSO_4$ = 0,050213 g Ba.
III. 0,1402 g l. S. ergaben an Wasser bei 120° 4 Stunden getrocknet 0,0151 g.

Die Formel $(C_8H_{11}O_7)_2Ba+4H_2O$

	verlangt an	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	21,17	21,01	21,04	—
H_2O	11,13	—	—	10,77

h) Kupfersalz.

Dimethylenglykonsäurelösung wurde mit gefälltem aufgeschlämmten Kupferoxyd längere Zeit gekocht. Die abfiltrierte schön hellblaue Lösung wurde bis zum Syrup auf dem Wasserbade eingedampft. Da nach einigen Wochen sich keine Krystallisation zeigte, wurde der Syrup mit absolutem Alkohol überschichtet,

wobei er als harte blaue Masse einige Tage unverändert blieb. Allmählich verwandelte sich jedoch die ganze Menge in feine hellblaue Krystalle, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln sich erwiesen.

Analysen:

Die Bestimmung des Kupfers wurde als CuO vorgenommen. Durch Abdampfen und Glühen mit Salpetersäure wurde der Rest der Kohle zerstört.

I. 0,1580 g l. S. gaben 0,0231 g CuO = 0,01843 g Cu.
II. 0,1883 g l. S. ergaben 0,0272 g CuO = 0,02175 g Cu.
III. 0,1670 g l. S. ergaben bei 140° nach 3 Stunden 0,0110 g Wasser.

Berechnung		Gefunden		
$(C_8H_{11}O_7)_2Cu+2H_2O$		I.	II.	III.
Cu	11,76	11,66	11,55	—
H_2O	6,70	—	—	6,59

i) Zinksalz.

Zum Neutralisieren wurde Zinkoxyd in der Wärme angewandt. Das überschüssige Zinkoxyd wurde abfiltriert und die Lösung nach dem Eindicken auf dem Wasserbade über Schwefelsäure gestellt. Nach einem Tage hatte sich ein dicker weisser Krystallbrei gebildet, der durch Umkrystallisieren aus starkem Alkohol gereinigt wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich schöne langgezogene Plättchen.

Analysen:

I. 0,3416 g l. S. ergaben 0,4253 g CO_2 und 0,1644 g Wasser.

Nach dem Verbrennen der Substanz wurde der Rest der Kohle durch Befeuchten mit concentrierter Salpetersäure und Glühen entfernt, das Zink als Oxyd gewogen.

II. 0,2219 g l. S. ergaben an ZnO = 0,0366 g = 0,02696 g Zn.
III. 0,2330 g l. S. gaben 0,0340 g ZnO = 0,02728 g Zink.
IV. 0,2219 g l. S. erlitten Gewichtsverlust nach 4stündigem Trocknen bei 160° 0,0233 g.
V. 0,2330 g l. S. ebenso erhitzt 0,0230 g.

Die Formel $(C_8 H_{11} O_7)_2 Zn + 3^1/_2 H_2 O$ (oder $3 H_2 O$) ist die wahrscheinlichste.

	Berechnung	Gefunden				
$(C_8H_{11}O_7)_2Zn + 3^1/_2H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	33,92	33,95	—	—	—	—
H	5,12	5,24	—	—	—	—
Zn	11,49	—	11,86	12,15	—	—
H_2O	11,13	—	—	—	9,87	10,05

k) Bleisalz.

Mit basischem Bleikarbonat (Bleiweiss) wurde die Lösung kochend gesättigt. Die vom überschüssigen Bleikarbonat abfiltrierte Flüssigkeit wurde dann bis zum Syrup eingedampft und, da dieser durchaus nicht krystallisieren wollte, das Salz mit absol. Alkohol ausgefällt und an der Luft getrocknet.

Analysen:

Die Bleibestimmung wurde im Porzellantiegel vorgenommen. Nach dem Verbrennen der Hauptmenge der Kohle wurde mit dünner Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis das reducierte Blei sich als Nitrat vollständig gelöst hatte.

Durch wiederholte Behandlung konnte die Kohle völlig oder fast ganz entfernt werden. Es wurde dann das Bleioxyd gewogen oder dasselbe, wenn vorher die Kohle noch nicht ganz entfernt schien, weiter in Bleisulfat durch Abdampfen und Glühen mit Schwefelsäure übergeführt.

I. 0,2159 g l. S. ergaben 0,0931 g $PbSO_4 = 0,06354$ g Pb.
II. 0,2214 g l. S. ergaben 0,0699 g $PbO = 0,064871$ g Pb.
III. 0,1968 g l. S. erlitten 4 Stunden auf 120° erhitzt 0,0141 g Verlust.
IV. 0,2415 g l. S. ebenso lange erhitzt 0,0175 g.

Das Salz hat demnach die Formel $(C_8 H_{11} O_7)_2 Pb + 3 H_2 O$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pb	29,55	29,47	29,30	—	—
H_2O	7,73	—	—	7,17	7,25

Das Silbersalz wurde nicht erhalten, als ich eine concentrierte Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzte. Versuche, den Ester der Dimethylenglykonsäure durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure darzustellen, gelangen nicht, und so hatte ich auch beim Behandeln der Mutterlaugen der Darstellungen mit Alkohol stets die Säure selbst vom richtigen Schmelzpunkt erhalten.

Ebenso lieferte ein Gemisch von Salzsäure, Alkohol und Dimethylenglykonsäure, welches längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt war, sogleich beim Erkalten die unveränderte Säure zurück.

III. Einwirkung von Formaldehyd auf Zuckersäure.

I. Bereitung des sauren zuckersauren Kaliums.

Dieses Salz der Zuckersäure bildete das Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen. Je 100 g Stärke wurden in 100 g Wasser zu einem Brei zerrührt und in 500 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 gegossen. Auf dem Wasserbad wurde dann die erst dick dann dünnflüssig gewordene Lösung eingedampft, bis die Entwicklung der braunen Dämpfe nachgelassen hatte. Der gelbe Syrup wurde mit wenig Wasser vermischt und kochend mit kohlensaurem Kalium neutralisiert. Es ist besonders darauf zu achten, dass die Lösung auch nach längerem Kochen noch alkalische Reaktion zeigt, da das beim Abdampfen mit Salpetersäure entstandene Zuckersäurelakton nur sehr langsam in das Kaliumsalz der Zuckersäure übergeführt wird. Die stark braun gewordene Lösung

wird dann mit Eisessig versetzt, bis die ganze Masse zu einer festen braunen Krystallmasse erstarrt. Meine Notizen über die anzuwendenden Mengenverhältnisse sind ziemlich übereinstimmend. Ich gebrauchte zum völligen Neutralisieren stets zwischen 230—250 g Kaliumkarbonat, und nachher setzte ich ungefähr 100 g Eisessig zu. Nach dem Abpressen und zweimaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Kohle erhielt ich ein prächtig weisses krystallisiertes Präparat, und zwar meistens ca. 20 g.

2. Darstellung der Methylen-Zuckersäure.

Ich erwärmte Formaldehyd, concentrierte Salzsäure und saures zuckersaures Kalium ca. 2 Stunden auf 110°. Am besten erschienen mir nach vielen Versuchen folgende Mengenverhältnisse: 20 g zuckersaures Kalium, 30 g 40 proc. Formaldehyd und 15 g conc. Salzsäure. Um das entstandene Chlorkalium zu entfernen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet und 93 proc. Alkohol hinzugethan. Das sich abscheidende Chlorkalium wurde abfiltriert, und die Lösung wieder auf dem Wasserbad etwas abgedampft. In dieser stark alkoholhaltigen Lösung schieden sich dann beim Erkalten auf Zusatz von absolutem Alkohol prächtige lange weisse, zarte Nädelchen aus, die, wie die Analyse ergab, der Ester einer Methylenzuckersäure war. Setzte ich keinen Alkohol hinzu, liess ich also die ganze Menge Chlorkalium in der Lösung, und fügte ich auch nachher keinen absoluten Alkohol hinzu, so erhielt ich beim Eindampfen auf dem Wasserbade und nach längerem Stehenlassen Krystalle, die ein ganz anderes Aussehen hatten als in den oben beschriebenen, mit Alkohol versetzten Lösungen, und welche sich später als Methylenzuckersäure erwiesen. Am vollständigsten krystallisierte die Säure beim längeren Stehen der Mischung nach der oben genannten Behandlung unter einer Glocke, welche ein Gefäss mit concentrierter Schwefelsäure und ein Gefäss mit Kalk enthielt, so dass Concentration und zugleich Abdunsten von Salzsäure stattfand. Nach dem Absaugen wurden die Kry-

stalle zweimal mit Kohle umkrystallisiert und auf diese Weise von Chlorkalium und Farbstoff befreit. Aus der Mutterlauge war die Ausbeute meist nicht bedeutend. Ich erhielt aus 40 g zuckersaurem Kalium im ganzen ungefähr 10 g trockne, analysenreine Substanz.

Die Methylenzuckersäure, deren Herstellung soeben beschrieben wurde, bildet prächtige Krystalle. Es sind bei dünnen Lösungen oft 1 cm lange schöne Säulen, die unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols stark polarisieren. Dieselben Krystalle erhielt ich aus dem Gemisch von zuckersaurem Kalium, Formaldehyd und concentrierter Salzsäure auch bei Vermeidung von Wärme bei einige Wochen langem Stehen im Schwefelsäureexsiccator, in dem zugleich ein Gefäss mit Kalk aufgestellt war. Bei einer grösseren Portion (40 g zuckersaures Kalium) schied sich auf diese Weise zugleich eine erhebliche Menge Formaldehyd als Oxymethylen ab.

Analysen:

Es wurde stets die Säure im lufttrocknen Zustande analysiert.

I. 0,5379 g gaben 0,7449 g CO_2 und 0,2246 g Wasser.
II. 0,3616 g gaben 0,5037 g CO_2 und 0,1523 g Wasser.
III. 2,0994 g verloren nach 10stündigem Erwärmen auf 100° 0,1704 g Wasser.
IV. 0,2470 g bei 130° 6 Stunden getrocknet 0,0202 g Wasser.

Eine Säure, welche aus dem schön krystallisierten Strontiumsalz (s. unten) von neuem abgeschieden und gut krystallisiert erhalten war, gab folgende Zahlen.

V. 0,2622 g gaben 0,3630 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.
VI. 0,4062 g gaben 0,5595 g CO_2 und 0,1695 g H_2O.
VII. 0,1226 g verloren bei 110° in 3 Stunden 0,0095 g Wasser.
VIII. 0,2151 g verloren bei 130° in 6 Stunden 0,0177 g Wasser.

Aus diesen Analysen kann man sowohl eine Formel für Mono-Methylen-Zuckersäure, $C_6H_4(CH_2)O_8$, als

auch eine solche für Dimethylenzuckersäure (mit Wasser) $C_6H_6(CH_2)_2O_8 + H_2O$ ableiten, denn die Procentzahlen dieser beiden Säuren liegen einander sehr nahe, doch findet sich besonders für die mit der Säure aus dem Strontiumsalz erhaltenen Zahlen etwas bessere Übereinstimmung mit den Procentzahlen der Monomethylenzuckersäure als mit denen einer Dimethylenzuckersäure.

	Berechnet für		Gefunden			
	Mono-Methylen-Zuckersäure	Dimethylen-Zuckersäure + Wasser	Ursprüngliche Säure		Säure aus dem Strontiumsalz	
	$C_7H_{10}O_8$	$C_8H_{12}O_9$	I.	II.	V.	VI.
C	37,84	38,10	37,77	37,99	37,76	37,57
H	4,50	4,76	4,64	4,76	4,87	4,64
O	57,66	57,14	—	—	—	—
			III.	IV.	VII.	VIII.
H_2O	8,10	7,14	8,12	8,18	7,75	8,23

Man sieht, dass die Zahlen für Wasserstoff und auch diejenigen für Wasser, falls man Abgabe von 1 Molekül Wasser annimmt, zwar etwas besser auf die Formel der Monomethylensäure als auf diejenige der Dimethylensäure stimmen, aber auch, dass die Unterschiede so gering sind, dass hierauf keine bestimmte Entscheidung gegründet werden kann. Es möge jedoch gleich hier angeführt werden, dass die unten folgenden Analysen zahlreicher Salze gezeigt haben, dass die letzteren der Monomethylenzuckersäure angehören, und dass aus dem Strontiumsalz der Monomethylenzuckersäure eine Säure wieder gewonnen ist, welche in jeder Hinsicht identisch mit der ursprünglichen Säure ist, so dass also die Frage zu Gunsten der Monomethylenzuckersäure, $C_7H_{10}O_8$, entschieden ist.

Nach den Resultaten der sogleich folgenden Titrationen sättigt die Säure in der Kälte 1 NaOH, in der Hitze dagegen 2 NaOH. Dies zeigt an, dass sie Laktonlagerung besitzt, und folglich muss die Formel derselben

$C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$ geschrieben werden, nach welcher 8,10 % Wasser in der Wärme ausgetrieben werden müssen.

3. Titration.

Es wurden jedesmal genau 0,5 g lufttr. Säure angewandt und zunächst in der Kälte bis zur Neutralität mit $^1/_3$ Normal-Alkali versetzt. Dann wurde die Lösung erhitzt und allmählich, wenn die als Indikator benutzte Rosolsäure wieder gelb geworden war, Alkali bis zur beginnenden Rötung zugesetzt. Es ergab sich, dass in der Kochhitze nahezu zweimal so viel Alkali gebraucht wurde als in der Kälte.

Es wurden für je 0,5 g l. S. gebraucht in Cubiccm. $^1/_3$ Normallösung

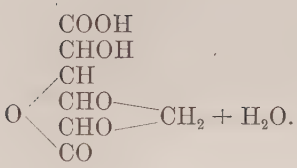
	in der Kälte	in der Wärme
I.	6,85	12,3
II.	6,75	12,9
III.	6,70	12,6
IV.	6,71	11,69

Für die Säure $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$ berechnen sich, falls sie (als Laktonsäure) einwertig ist, 6,76 cc $^1/_3$ Normal-Alkali, und diese sind in der That beim Titrieren in der Kälte gebraucht worden. Beim Titrieren in der Wärme ist jedoch die Laktonbildung gelöst, und ist fast die doppelte Menge Alkali verbraucht worden, so wie es die entstandene zweibasische Säure verlangt. Als die Lösung einmal sofort mit 10 cc $^1/_3$ Normal-Natronlauge zusammengebracht war, und nach $^1/_4$ Stunde Stehen in der Kälte zurücktitriert wurde, waren schon in der Kälte 9,65 cc Alkali gebraucht worden.

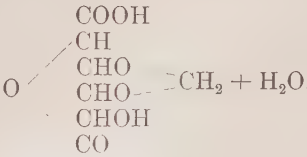
Kochen der Säure mit Wasser allein löst nicht die Laktonbindung.

4. Konstitutionsformel.

Sucht man sich für die Säure $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$ eine Konstitutionsformel zu bilden, so kommt man zu der folgenden als der wahrscheinlichsten:



Denn es ist in dieser der Umstand berücksichtigt, dass die Laktonbildung meistens zwischen der Karboxylgruppe und einer in γ-Stellung zu derselben befindlichen Hydroxylgruppe eintritt. Hält man dies nicht für erforderlich, so kann man auch eine Formel konstruieren, in welcher die Methylengruppe mit den Hydroxylen, welche in der Mitte liegen, und also möglichst von den Karboxylgruppen entfernt sind, in Verbindung getreten ist, also vielleicht



Welche Hydroxylgruppen in Reaktion eingetreten sind, ob hierbei die Configuration der Zuckersäure im Raume eine Rolle spielt, und ob nur solche Wasserstoffatome, die in der ursprünglichen Säure nahe bei einander sind, durch Methylen verbunden werden können, lässt sich noch nicht entscheiden, da noch nicht genügend ähnliche Körper bekannt sind.

Vielleicht ist die so leicht eintretende Laktonbindung die Ursache, dass in die Zuckersäure nur eine Methylengruppe eintritt.

5. Verhalten der Monomethylen-Zuckersäure.

Die Krystalle dieser Säure sind ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

8,3029 g Wasser lösten bei 13° 0,1945 g Substanz, also ist 1 Teil von dieser in 41,7 Teilen Wasser von 13° C. löslich. Dagegen löst sich 1 Teil in ca. 10 Teilen kochendem Wasser.

Der Schmelzpunkt der lufttrocknen Substanz ist 144 bis 146°, derjenige der vorher durch Wärme getrockneten Säure 176—178°. Die letzteren Zahlen erhielt ich auch beim Prüfen einer Säure, die einige Wochen bei Sommertemperatur über concentrierter Schwefelsäure gestanden hatte.

Die Säure ist sehr stark rechtsdrehend.

I. 0,7073 in 30 cc Wasser gelöst, drehten im 400 mm-Rohr im Schmidt-Hänschschen Halbschattenapparat 32,2 Skalenteile rechts.

$$^{(\alpha)}D = \frac{+ 32{,}2 \times 0{,}344 \times 30}{0{,}7073 \times 4} = 117{,}5^{0}.$$

II. 0,7126 g in 30 cc Wasser gelöst, drehten 33° nach rechts.

$$^{(\alpha)}D = \frac{+ 33 \times 0{,}344 \times 30}{0{,}7126 \times 4} = + 119{,}5^{0}.$$

6. Verhalten der Mono-Methylen-Zuckersäure gegen Mineralsäuren.

Die Monomethylenzuckersäure ist gegen Säuren ausserordentlich widerstandsfähig. Langes Kochen mit dünner 4—6 proc. Schwefelsäure bringt nur ganz schwache Gelbfärbung hervor und spaltet nur wenig Formaldehyd ab. Die Versuche, Formaldehyd abzuspalten, habe ich wiederholt und besonders sorgfältig ausgeführt, da ich anfänglich annahm, dass die Säure zwei Methylengruppen enthielte (s. die Analysen) und dieses nicht mit dem Umstande, dass die Salze sich von einer Monomethylenzuckersäure ableiten, vereinbart werden konnte. Die einzige Möglichkeit der Erklärung dieser Schwierigkeit war, anzunehmen, dass die Säure bei der Einwirkung verschiedener Reagentien eine Methylengruppe verlieren möchte. Wie oben angegeben, ist diese Schwierigkeit jetzt jedoch dadurch beseitigt worden, dass die aus dem Strontiumsalz regenerierte Säure sich als identisch mit der ursprünglichen Säure erwiesen hat, und

somit die freie Säure nicht Di-Methylen-Zuckersäure, sondern ebenfalls Monomethylensäure ist.

In dem beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Destillat liess sich stets etwas Aldehyd nachweisen, wie Rötung von fuchsinschwefliger Säure und Auftreten eines Niederschlages mit Anilin ergaben. Es gelang dagegen nicht, beim Versetzen der mit etwas Ammoniak vermischten und eingedampften Destillate mit Bromwasser die charakteristische Fällung des Hexamethylentetraminbromids hervorzurufen[1]). Aus der lange Zeit mit Schwefelsäure gekochten Lösung krystallisierte sehr bald die Säure wieder aus, welche nach dem Umkrystallisieren den früheren Schmelzpunkt ergab. Es sei hier auch bemerkt, dass auch beim Kochen der Säure mit Zinkoxyd im Destillat nur Spuren von Aldehyd nachzuweisen sind.

Auch ein Versuch, durch Kochen mit concentrierter Salzsäure die Methylenzuckersäure zu zerstören, zeigte, wie konstant die letztere gegen die Einwirkung von Säuren ist, denn die Methylenzuckersäure krystallisierte in der nahezu concentrierten Salzsäure sofort nach dem Erkalten wieder.

7. Verhalten gegen Alkalien.

Dies ist ein wesentlich anderes als dasjenige gegen Säuren. Die Methylenzuckersäure wird durch überschüssiges Alkali äusserst leicht zerstört. Bringt man eine Lösung der Säure mit den Hydroxyden der Alkalien oder Erdalkalien, sowie mit Ammoniak in der Kälte zusammen, so zeigt sich nach einigen Tagen, falls die Alkalien in grösserer Menge, als zum Sättigen der allmählich zweibasisch werdenden Säure genügte, angewendet wurden, stets eine Gelb- oder Braunfärbung. Wandte man Wärme an, so tritt dies, sowie Karamelgeruch sehr

[1]) Legler, Ber. d. d. ch. Ges. 18, S. 3350. Horton, Ber. d. d. ch. Ges. 21, S. 1999.

bald ein. Kochen mit Zinkoxyd dagegen liess nur ganz wenig gelbliche Färbung erkennen.

Da, wie ein Versuch mir zeigte, reines s. zuckersaures Kalium lange mit Alkali gekocht werden kann, konnte die obige Gelbfärbung nur durch die Gegenwart der aus dem Formaldehyd stammenden Methylengruppe erklärt werden, welche sich als Formaldehyd teilweise wieder abspaltet, denn Parallelproben, in denen eine ganz dünne Formaldehydlösung mit Alkalien gekocht wurden, liessen sofort die braune Färbung wie Geruch nach Karamel erkennen.

Dieses Braunfärben, entstanden durch Abspalten von Formaldehyd, schien zuerst dafür zu sprechen, dass eine Dimethylensäure vorliege, aus der dann durch Abspalten von einer Formaldehydgruppe die Monosäure entstand, deren Salze durch die Analyse festgestellt werden konnten. Besonders schien dafür der Umstand zu sprechen, dass das Strontiumsalz, das durch die Analyse als Salz einer Monomethylenzuckersäure erkannt war, auch bei langem Kochen mit concentrierten Alkalien nur unbedeutende Gelbfärbung zeigte. Diese Bedenken wurden aber aufgehoben, als sich herausstellte, dass die in Wasser leicht löslichen Salze sämtlich beim Kochen mit wenig überschüssigem Alkali in ihrer Lösung gelbliche Färbung zeigten. Ebenso wird die Lösung des Esters, der, wie unten gezeigt wird, auch der Monomethylenzuckersäure angehört, durch Kochen mit Alkalien gelb gefärbt.

Es mag hier auch erwähnt werden, dass, wie ich mich davon überzeugte, diese Gelbfärbung mit Alkalien nicht bei den Methylenalkoholen oder Formalen von Mannit u. s. w., die von Schulz dargestellt worden sind, eintritt. Prof. Henry teilte uns ferner auf Anfrage gütigst mit, dass seine Methylenmilchsäure ebenfalls keine solche Färbung mit Alkalien zeigt.

8. Darstellung der Salze der Monomethylenzuckersäure.

Die soeben angeführten Thatsachen zeigen schon im voraus, welche Schwierigkeiten der Darstellung der Sache entgegentraten. Es musste vor allen Dingen jeder Überschuss von Alkalien vermieden werden, da sogleich in der Wärme, nach einiger Zeit in der Kälte sich eine braune Farbe einstellte, und die Krystallisationsfähigkeit gemindert oder schliesslich verschwunden war. Es bildeten sich bald zähe braune, in Wasser unlösliche Massen, die eingedunstet als rissiges Gummi zusammentrockneten. Wärme durfte bei überschüssiger Base nur bei der Herstellung des Zink- und Kupfersalzes angewendet werden. Bei der Herstellung der Salze der Alkalien und alkalischen Erden durften die Basen nur ganz allmählich mit zunehmender Lösung der Laktonbildung zugesetzt werden, bis endlich die Sättigung der beiden Karboxyle erfolgt war. Man kommt am besten zum Ziel, wenn man die genau berechnete Menge Alkali anwendet. In diesem Falle darf man auch Wärme zur Beschleunigung der Reaktion anwenden. Als Indikator der Sättigung kann man vorteilhaft dieses erste Auftreten von Gelbfärbung benutzen, und diese Erscheinung ist besonders dann willkommen, wenn in der kochenden Flüssigkeit sich das gebildete Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit als Niederschlag abscheidet, und man so das Auflösen der Base nicht genau beobachten kann.

Die Art der Darstellung der einzelnen Salze soll unten näher beschrieben werden. Hier mag noch erwähnt werden, dass das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz sich leicht in Wasser lösen; alle anderen lösen sich dagegen ausserordentlich schwer, und das Bleisalz ist selbst in kochendem Wasser ganz unlöslich. Das Umkrystallisieren wurde dadurch sehr erschwert und in einigen Fällen unmöglich. Zur Beschleunigung der Abscheidung der Salze konnte zuweilen Alkohol mit gutem Erfolg angewendet werden. Es wurde so öfters schöne Krystallisation erhalten.

a) Natriumsalz.

Die Darstellung war nach einigen Vorversuchen folgende. Die Säure wurde in der Kälte mit wenig dünner Natronlauge übergossen, und letztere ganz allmählich vermehrt, so dass innerhalb einiger Tage die dauernde Neutralisation eingetreten war. Es hatten sich sehr bald lange Plättchen abgeschieden, die aber nicht gewonnen werden konnten, da die Lösung noch sauer reagierte, und in ihr deutlich noch Säurekrystalle unter dem Mikroskop zu erkennen waren. Als die Lösung längere Zeit alkalische Reaktion zeigte, und Gelbfärbung zu bemerken war, wurde das Salz mit Alkohol ausgefällt, abgesogen und durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol völlig gereinigt. Das Salz bildet ganz feine, seidenglänzende Schüppchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

I. 0,3549 g l. S. gaben 0,3525 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.

II. An Wasser verloren 0,2268 g innerhalb 5 Stunden bei 120° C. 0,0332 g.

Das Natrium wurde als Na_2SO_4 bestimmt.

III. 0,2268 g gaben 0,1021 g $Na_2SO_4 = 0{,}033088$ g Na.

Es ist also das neutrale Natriumsalz der Monomethylenzuckersäure von der Formel $C_7H_8Na_2O_8 + 2^1/_2\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	III.
C	27,01	27,09	—
H	4,18	4,42	—
Na	14,79	—	14,55
		II.	
H_2O	14,47	14,37	

b) Kaliumsalz.

Nachdem die abgewogene Menge der Säure mit der möglichst genau berechneten Menge Kalilauge einen Tag in Berührung gewesen war und sie sich zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst hatte, wurde mit absolutem Alkohol das Salz als syrupartige Masse ausgefällt, von dieser wurde die obere Flüssigkeit abgegossen, und sie selbst

in dünnem Alkohol gelöst, aus dem das Salz in prächtigen feinen Nadeln auskrystallisierte, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kalium wurde als Sulfat bestimmt.

I. 0,1529 g gaben 0,0841 g K_2SO_4 = 0,0377 g K.

II. 0,1982 g gaben 0,1078 g K_2SO_4 = 0,048324 g K.

Zweistündiges Erhitzen auf 110° bewirkte einen Gewichtsverlust von nur wenigen Zehntel Milligramm, obgleich nach den Resultaten der Kalibestimmung 1 Molekül Wasser vorhanden sein muss, welches hiernach wohl erst bei höherer Temperatur ausgetrieben wird.

Berechnet nach		Gefunden	
$C_7H_8K_2O_8 + H_2O$		I.	II.
K	24,68	24,66	24,38

c) Ammoniumsalz.

Nach dem Übergiessen der Säure mit Ammoniak entstanden in der Kälte sehr bald schöne dicke Säulen. Da aber die Lösung noch sehr sauer reagierte, so wurden allmählich neue Mengen Ammoniak hinzugefügt. Die Krystalle lösten sich bald auf und waren auf keine Weise wieder zu bekommen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hier zuerst ein saures Ammoniumsalz der Methylen-Zucker-Lakton-Säure vorgelegen hat. Da die Lösung keine Krystalle abschied, wurde ein Teil mit absolutem Alkohol ausgefällt, und das abgeschiedene Salz abgesogen, getrocknet und zu Pulver verrieben, und ein anderer kleinerer Teil mit dünnem Alkohol versetzt, worauf sich nach einigen Wochen prächtige, lange Nadeln zeigten.

Analysen des mit absolutem Alkohol ausgefällten Salzes.

Das Ammoniak wurde durch Abdestillieren mittels Natronlauge und Titrieren des Destillates mit $^1/_3$ Normal-Oxalsäure bestimmt.

I. 0,5610 l. S. bewirkten die Sättigung von 12,05 cc $^1/_3$ Normal-Oxalsäure. Dies entspricht 0,0723 g NH_4.

II. 0,5898 l. S. sättigten 12,99 cc Oxalsäure = 0,07794 g NH_4.

Da dieses Salz bei 100° sich unter starkem Aufschwellen zersetzte, so wurde eine Trockenbestimmung bei 70° vorgenommen.

III. 0,2431 verloren 0,0133 g Wasser.

Berechnet nach $C_7H_8(NH_4)_2O_8 + H_2O$		Gefunden I.	II.
NH_4	13,14	12,89	13,21
		III.	
H_2O	6,5	5,47	

d) Magnesiumsalz.

Magnesiumoxyd wurde in ganz kleinen Mengen zu der kochenden Säurelösung gebracht, bis eine Spur Gelbfärbung den Eintritt der Neutralisation anzeigt. Die Lösung wurde dann etwas auf dem Wasserbade eingedampft, und da nach einigen Tagen keine Krystalle sich abscheiden wollten, mit Alkohol versetzt, welcher ein gelbes Öl abschied. Absoluter Alkohol wandelte dieses zu einer festen Masse um, die zu einem weissen Pulver verrieben wurde.

Analysen:

I. 0,1714 g l. S. gaben durch Glühen 0,0250 g MgO = 0,01507 g Mg.

II. 0,1169 g l. S. gaben 0,0173 g MgO = 0,01043 g Mg.

Als die Substanz 4 Stunden bei 130° getrocknet wurde, verlor sie nur einige Milligramm, die als Adhäsionswasser angesehen werden müssen.

Berechnung nach $C_7H_8MgO_8$		Gefunden I.	II.
Mg	9,55	9,04	9,15

e) Calciumsalz.

Die Säure wurde in der Wärme mit Wasser und Kalkmilch behandelt. Da ein kleiner Überschuss an Kalk angewandt war, wurde die Lösung gelb. Das Filtrat schied sehr bald gelbe Krystalle ab, die abfiltriert, ausgewaschen und zweimal umkrystallisiert wurden. Das

Umkrystallisieren erforderte sehr grosse Mengen Wasser, da das Salz schwer löslich ist, und das Salz schied sich erst nach dem Eindampfen der Lösung wieder ab.

Das hierbei abgeschiedene Pulver erwies sich unter dem Mikroskop als prächtige sechsseitige Täfelchen. Diese Krystallform schien aber erst nach zweimaligem Umkrystallisieren deutlich aufzutreten.

Analysen:

I. 0,1961 lufttr. Subst. ergaben 0,1785 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.
II. 0,3102 l. S. ergaben 0,2850 g CO_2 und 0,1462 g H_2O.
III. 0,1947 l. S. gaben 0,0322 $CaO = 0{,}02371$ g Ca.
IV. 0,1563 g l. S. gaben 0,0263 g $CaO = 0{,}01878$ g Ca.
V. 0,1914 g l. S. gaben 0,0322 g $CaO = 0{,}0230$ g Ca.
VI. 0,1539 g l. S. verloren bei 110° zuerst 6 Stunden, dann bei 150° 2 Stunden getrocknet = 0,0317 g Wasser.
VII. 0,1876 g l. S. verloren 0,0387 g Wasser.

Berechnung nach $C_7H_8CaO_8 + 4H_2O$		Gefunden		
		I.		II.
C	25,30	24,85		25,06
H	4,82	5,35		5,23
		III.	IV.	V.
Ca	12,05	12,18	12,02	12,01
		VI.	VII.	
H_2O	21,69	20,59	20,62	

f) Strontiumsalz.

Zu der im Mörser mit Wasser zerriebenen Säure wurde in der Kälte $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ hinzugethan, bis etwas alkalische Reaktion vorhanden war. Es entstand sehr bald ein Niederschlag, der neutral reagierte und umkrystallisiert sehr schöne sechsseitige Plättchen ergab, die dem Kalksalz sehr ähnlich sind. In der abgesogenen Flüssigkeit, also in der ersten Mutterlauge der Sechsecke, bildeten sich kleine Nadeln, die sich zu Sternchen gruppierten. Beim Umkrystallisieren entstanden aber daraus

ebenfalls sechsseitige Tafeln. Diese nicht zu verkennenden schönen mikroskopischen Sechsecke des Strontiumsalzes sind ausserordentlich charakteristisch, und sie bieten das Mittel, die Säure sofort zu erkennen und als solche nachzuweisen. Ich benutzte mehrfach das Salz, um aus einer grösseren Menge desselben die Säure wieder frei zu machen und mit der ursprünglichen zu vergleichen. Dann wurde die charakteristische Krystallisation dieses Salzes dazu benutzt, die Zugehörigkeit des oben beschriebenen, zuerst erhaltenen Esters zu der Methylenzuckersäure zu beweisen, wie später ausgeführt werden soll.

Bei langem Kochen der Methylenzuckersäure mit einem Überschuss an Strontian wird zwar ein Teil der Säure als in Sechsecken krystallisiertes Salz gewonnen, ein anderer Teil aber erleidet Zersetzung und bildet eine rote pulverige Masse, die nicht näher definiert werden konnte.

Analysen:

I. 0,3120 g l. S. gab 0,2564 g CO_2 und 0,1339 g Wasser.
II. 0,3037 g l. S. gab 0,2459 g CO_2 und 0,1283 g Wasser.
III. 0,1322 g l. S. gab 0,0638 g $SrSO_4 = 0{,}03004$ g Sr.
IV. 0,1697 g l. S. gab 0,0817 g $SrSO_4 = 0{,}038911$ g Sr.
V. 0,2279 g l. S. erlitten an Gewichtverlust beim Trocknen bei 150° nach 9 Stunden 0,0421 g.
VI. 0,1985 g l. S. verloren ebenso getrocknet 0,0369 g.

Berechnung nach $C_7H_8SrO_8 + 4H_2O$		Gefunden I.	II.
C	22,15	22,41	22,08
H	4,22	4,77	4,69
		III.	IV.
Sr	23,02	22,73	22,93
		V.	VI.
H_2O	18,98	18,47	18,59

g) Bariumsalz.

Mehrere Vorversuche zeigten folgenden Weg, dieses Salz zu bekommen. Die Säure wird gelöst und in der Kälte ganz allmählich mit $Ba(OH)_2$ versetzt, bis nach einigen Wochen Gelbfärbung erkennen liess, dass Alkali im Überschuss war. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde dieses entfernt, und die Substanz in einer flachen Schale über Schwefelsäure eingedunstet. In der feuchten Kammer schliesslich entstand aus dem Syrup eine schöne weisse Masse, die sich lösen und wieder abscheiden liess, aber keine deutlichen Krystalle zeigte.

Analysen:

I. 0,3005 g l. S. gaben 0,2184 g CO_2 und 0,1171 g Wasser.

II. 0,3482 g l. S. gaben 0,2506 g CO_2 und 0,1220 g Wasser.

III. 0,2007 g gaben 0,1092 g $BaSO_4 = 0{,}06419$ g Ba.

IV. 0,2225 g gaben 0,1208 g $BaSO_4 = 0{,}071007$ g Ba.

V. 0,2007 g erlitten auf 120° 4 Stunden erhitzt 0,0281 g Wasserverlust, doch schien diese Temperatur noch nicht genügt zu haben.

VI. 0,2225 g verloren 0,0321 g Wasser (ebenso getrocknet).

Berechnung nach $C_7H_8BaO_8+4H_2O$		Gefunden I.	II.
C	19,58	19,82	19,63
H	3,73	4,33	3,89
		III.	IV.
Ba	31,93	31,98	31,91
		V.	VI.
H_2O	16,78	14,00	14,42

h) Kupfersalz.

Mit Wasser und aufgeschlämmtem Kupferoxyd wurde die Säure längere Zeit gekocht. Das überschüssige Kupferoxyd wurde von der tief blauen Lösung abfiltriert, und diese dann etwas eingedampft. Nach einigen Tagen bildete sich eine hellblaue amorphe Masse, die sich nur

schwer absetzte. Absoluter Alkohol wurde dann zu dem Syrup gethan, wodurch sich nach einem Tage ein amorpher Niederschlag bildete, und sich an den Wänden und dem Boden des Glases herrliche, blaugrüne Krystalle absetzten. Letztere wurden durch Abschlämmen von dem leichten amorphen Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde, getrennt. Diese Krystalle sind sehr schwer in Wasser löslich und zeigen einen prächtigen Glanz.

Analysen:

I. 0,3545 g l. S. gaben 0,2745 g CO_2 und 0,1125 g Wasser.

II. 0,3656 g l. S. gaben 0,2836 g CO_2 und 0,1163 g Wasser.

III. 0,1756 g l. S. gaben 0,0665 g Cu O = 0,053066 g Cu.

IV. 0,2614 g l. S. gaben 0,0990 g Cu O = 0,0790 g Cu.

V. 0,0924 g l. S. gaben 0,0352 g Cu O = 0,028088 g Cu.

Diese Kupferbestimmungen mussten sehr vorsichtig vorgenommen werden, da die Substanz sehr schnell und fast explosionsartig verbrennt.

VI. 0,1756 g l. S. verloren 0,0248 g H_2O.

VII. 0,2614 g l. S. verloren 0,0342 g H_2O.

Diese Trockenbestimmung wurde bei 120° ausgeführt, wonach das Salz deutlich braun geworden war, vielleicht also Zersetzung stattgefunden hatte.

Berechnung nach		Gefunden		
$C_7H_8O_8Cu + CuO + 2H_2O$		I.		II.
C	21,08	21,12		21,15
H	3,01	3,53		3,53
		III.	IV.	V.
Cu	31,73	30,22	30,22	30,40
		VI.		VII.
H_2O	9,04	14,12		13,08

i) Zinksalz.

Zu der kochenden Säurelösung wird Zinkoxyd gebracht, so lange dieses sich noch darin löst. Schon beim Kochen bildete sich ein dicker krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Da dieser äusserst schwer

löslich ist, wurde er in sehr vielem Wasser gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Es schieden sich sehr bald schöne weisse Krystalle aus, die unter dem Mikroskop langgezogene Plättchen erkennen liessen. Kochen mit einem Überschuss des Zinkoxyds rief fast keine Gelbfärbung hervor.

Analysen:

I. 0,3645 g l. S. gaben 0,3315 g CO_2 und 0,1407 g Wasser.

Das Zink wurde durch Glühen erst für sich, dann mit etwas Salpetersäure als Zinkoxyd gewonnen und bestimmt.

II. 0,2043 g l. S. gaben 0,0489 g Zinkoxyd = 0,039226 g Zink.

III. 0,2043 g l. S. ergaben bei 120° nach 4 Stunden Gewichtverlust von 0,0292 g

Berechnung nach $C_7H_8ZnO_8 + 3H_2O$		Gefunden I.	
C	24,78	24,74	—
H	4,13	4,28	—
			II.
Zn	19,17	—	19,20
		III.	
H_2O	15,9	14,29	—

Als ich eine etwas grössere Menge dieses Salzes mit Wasser übergoss, die Mischung mit Schwefelwasserstoff sättigte und einige Zeit stehen liess, erhielt ich die freie Säure zurück, welche aus der von dem Schwefelzink abfiltrierten Lösung krystallisierte und, wie ein Schmelzversuch zeigte, denselben Schmelzpunkt besass, wie die ursprüngliche Säure. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die ursprüngliche Säure dieselbe ist, wie die in den Salzen enthaltene, und dass, da die Salze nach allen Analysen unzweifelhaft die Monomethylen-Zuckersäure enthalten, auch die freie Säure Mono-Methylen-Zuckersäure und nicht etwa die Dimethylensäure ist.

k) Bleisalz.

Ein Vorversuch zeigte, dass in der Wärme beim Zusatz von Bleikarbonat (Bleiweiss) ein ganz unlöslicher Körper ausfiel, der wahrscheinlich ein basisches Salz war. Es musste also Wärme auf jeden Fall vermieden werden. Um nun kein Gemisch mit einem eventuellen Laktonsalz zu erhalten, verfuhr ich folgendermaassen: Eine Säurelösung wird durch die berechnete Menge Kalilauge in der Wärme genau gesättigt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wurde eine Lösung von essigsaurem Blei hinzugethan, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der weisse ausgefallene Körper wurde dann abgesogen, ausgewaschen und getrocknet.

Analysen:

Die Bleibestimmung führte ich aus, indem ich das Salz im Porzellantiegel gelinde glühte, dann die kohlige Masse mit verdünnter Salpetersäure übergoss und nach dem Verdampfen der letzteren wieder glühte, dies Verfahren wiederholte und schliesslich den Bleioxydrückstand mit verdünnter Schwefelsäure eintrocknete und glühte.

I. 0,2968 g l. S. gaben 0,2113 g $PbSO_4$ = 0,1442 g Pb.

II. 0,1755 g l. S. gaben 0,0925 g PbO = 0,0858 g Pb.

Eine Trockenbestimmung führte zu keinem Resultat, da schon unter 100° der Körper eine braune Farbe zeigte.

	Berechnung nach $C_7H_8PbO_8$	Gefunden I.	II.
Pb	48,41	48,59	48,91.

9. Darstellung des Äthyl-Esters.

Es ist schon oben gesagt worden, dass durch Zufall dieser Körper eher als die Säure gefunden wurde, und die Thatsache, dass nach Alkoholzusatz ganz andere Krystalle entstehen als bei Vermeidung von Alkohol, liess sogleich die Vermutung aufkommen, dass der zuerst entstandene Körper ein Äthyl-Ester der Säure sei. Um dies näher zu prüfen, brachte ich zuckersaures Kali,

Alkohol, Formaldehyd und concentrierte Salzsäure in eine Schale, liess das Gemisch unter einer Glocke über Schwefelsäure und Kalk eintrocknen und erhielt nach 5 Wochen einen dicken Krystallbrei, der umkrystallisiert die wohlbekannten Nadeln des Esters ergab. Um die Zugehörigkeit des Esters zu der Mono-Methylen-Zuckersäure weiter zu beweisen, wurden Versuche angestellt, die Methylen-Zuckersäure in den Ester überzuführen. Der erste Versuch, der in einem zugeschmolzenen Rohr vorgenommen wurde, gelang nicht. Dagegen entstand der Ester sehr bald auf folgende Weise. 2 g Methylen-Zuckersäure wurden mit absolutem Alkohol und nur zwei Tropfen concentrierte Salzsäure in dem Wasserbade in einem Kölbchen mit einem langen Rückflussrohr gekocht. Sogleich beim Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Durch die Krystallform und durch den Schmelzpunkt liess sich dieser Körper als Ester erkennen.

Analysen:

I. 0,3869 g l. S. gaben 0,6172 g CO_2 und 0,2042 g Wasser.

II. 0,4234 g l. S. gaben 0,6676 g CO_2 und 0,2154 g Wasser.

III. 0,3262 g l. S. gaben 0,5168 g CO_2 und 0,1710 g Wasser.

Berechnet nach $C_9H_{14}O_8$		Gefunden I.	II.	III.
C	43,2	43,49	43,00	43,21
H	5,6	5,89	5,65	5,82

Hiernach ist die Substanz der Äthylester der Mono-Methylenzuckersäure

$$C_6H_7(CH_2)(C_2H_5)O_8 \quad \text{oder} \quad C_9H_{14}O_8.$$

Er bildet feine, lange Nadeln und ist in Wasser schwer löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 192—194°. Bei ca. 186° tritt schon Braunfärbung ein.

Der Ester verliert beim Trocknen über Schwefelsäure, wenn auch erst nach längerer Zeit, sowie auch beim Erhitzen auf 100° 1 Molekül Wasser, wie folgende Analyse zeigt:

0,8043 g l. S. verloren bei 100° nach fünfstündigem Trocknen 0,0606 g Wasser oder 7,53 Proc. an Gewicht, während sich für ein Molekül H_2O 7,20 Proc. berechnen.

Er geht hierbei in den Körper $C_9H_{12}O_7$ über, wie die folgenden Analysen der getrockneten Substanz beweisen.

I. 0,2489 g Substanz, die bei 100° ca. 3 Stunden getrocknet war, gab 0,4225 g CO_2 und 0,1198 g Wasser.

II. 0,4496 g Substanz, die 4 Wochen über concentrierter Schwefelsäure gestanden hatte, gab 0,7696 g CO_2 und 0,2163 g H_2O.

Berechnung auf $C_9H_{12}O_7$		Gefunden I.	II.
C	46,55	46,29	46,69
H	5,17	5,34	5,35

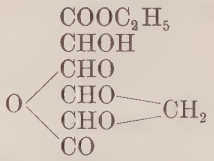
Der getrocknete Ester wird der Monomethylenzucker-Laktonsäure angehören und ebenfalls der nichtgetrocknete, welcher ausserdem 1 Mol. Wasser enthält.

Nachweis der Äthylgruppe. Um zu beweisen, dass wirklich Äthyl in den Krystallen enthalten ist, führte ich folgenden Versuch aus.

2 g Substanz wurden mit 30 cc Wasser und 3 g reinem kohlensauren Kalk in einem Destillationsapparat erhitzt, und nochmals das Destillat für sich destilliert. Die zuerst übergehenden Tropfen schieden, mit viel kohlensaurem Kalium versetzt, eine kleine Schicht ab, die deutlich die Jodoformreaktion des Alkohols zeigte. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bewirkte ein Tröpfchen des Destillats Grünfärbung und liess deutlich Geruch nach Acetaldehyd erkennen. Es ist also mit Sicherheit das Vorhandensein einer Äthylgruppe nachgewiesen.

Titration. Der Ester reagiert erkennbar sauer; er verlangt in der Kälte zur Sättigung jedoch nur einen Tropfen $^1/_3$ Norm.-Natronlauge. Auch als der Ester lange Zeit mit Wasser gekocht war, trat kaum stärkere Säurebildung ein. Es wird also auch der nichtgetrocknete Ester der Methylen-Zucker-Laktonsäure angehören und ein Molekül Wasser enthalten.

Er möchte also folgende Konstitution besitzen



$$+ H_2O = C_9H_{12}O_7 + H_2O.$$

Bei mehrmaligem Aufkochen mit allmählich zugesetzter Alkalilauge tritt Bindung von mehr Natron ein.

I. 0,2958 g gebrauchte auf diese Weise 6,65 cc $^1/_3$Norm.-NaOH, auf 0,5 berechnet 12,79 cc.

II. 0,3110 g gebrauchten 7,92 cc $^1/_3$ Norm.-NaOH, auf 0,5 berechnet 12,73 cc.

Nach der Gleichung

$$250 : 6000 = 0{,}5 : x$$

(Molgew. d. Ester)

berechnen sich für die in 0,5 g des Esters enthaltene 2 basische Methylenzuckersäure 12 cc $^1/_3$Normal-Natronlauge, und folglich ist bei diesem Erhitzen des Esters mit Natronlauge sowohl die Laktonbindung aufgehoben, als auch die Äthylgruppe ausgetrieben worden.

Verseifung des Esters. Zunächst wurden Versuche gemacht, in der Wärme mit $CaCO_3$ die Verseifung durchzuführen. Es trat zuerst starkes Schäumen ein, dann auch sehr bald eine gelbe Farbe. Das Kalksalz wird darauf von dem überschüssigen $CaCO_3$ abfiltriert und bei gelinder Wärme eingedampft. Es bilden sich bald schöne weisse Blättchen.

Kalkbestimmung:

I. 0,1991 g gaben 0,0338 g CaO = 0,0241 g Ca.

II. 0,1917 g gaben 0,0332 g CaO = 0,02371 g Ca.

Eine Trockenprobe ergab nach 6 Stunden bei 120°:

I. 0,1991 g verloren 0,0364 g H_2O.

II. 0,1917 g verloren 0,0384 g H_2O.

Es dürfte also dasselbe Salz vorliegen, wie das von der Säure erhaltene.

$C_7H_8CaO_8 + 4H_2O$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Ca	12,05	12,13	12,36
H_2O	21,68	18,28	20,03

Ebenso wurde auch mit Strontiumhydroxyd der Ester in der Wärme verseift. Die Lösung wurde rotbraun und bildete nach dem Eindampfen bei gelinder Temperatur Krystalle, die abgesogen, in Wasser aufgeschlämmt und, da überschüssiges Strontium vorhanden war, mit Kohlensäure behandelt wurden. Aus vielem Wasser und unter Zuthun von Kohle wurde dann die Substanz umkrystallisiert. Es zeigten sich Nadeln und Sechsecke von derselben Gestalt wie bei dem Strontiumsalz der Säure.

Mit Strontiumhydroxyd wurde auch in der Kälte eine Verseifung des Esters vorgenommen. Nachdem der Ester 2 Monate mit $Sr(OH)_2$ im Überschuss mit etwas Wasser vermengt in der feuchten Kammer gestanden hatte, wurde die stark gelbgewordene Flüssigkeit mit viel Wasser vermengt und durch CO_2 von dem überschüssigen $Sr(OH)_2$ befreit. Durch mehrmaliges Auskochen konnte man im Filtrat prächtige Sechsecke erhalten, welche die Identität der Salze aus der Methylenzuckersäure und aus dem Ester von neuem erkennen liessen.

Die aus diesem Strontiumsalze durch Zersetzen mit Schwefelsäure hergestellte Säure zeigte den Schmelzpunkt und das Verhalten der Monomethylenzuckersäure.

IV. Einwirkung von Formaldehyd auf Weinsäure.

Zahlreiche Versuche, ein Derivat aus Formaldehyd und Weinsäure zu bekommen, lieferten nicht mit Sicherheit das gewünschte Resultat.

In den verschiedensten Verhältnissen liess ich die Körper auf einander wirken, wandte bald hohe Temperatur, bald geringere an, und versuchte auch, in der Kälte die Einwirkung zu erzielen. In einer zugeschmolzenen Röhre liess ich ferner die vorher mit Salzsäuregas gesättigte Lösung der Bestandteile bei hoher Temperatur auf einander einwirken. Auch Versuche, in denen ich statt Formaldehyd festes Oxymethylen anwendete, verliefen ohne Resultat. Stets erhielt ich Krystalle von Weinsäure zurück, die denselben Schmelzpunkt zeigten wie gewöhnliche Weinsäure.

Aus den Mutterlaugen konnte ich dagegen in kleinen Mengen mit Äther einen Körper ausziehen, welcher aus Äther in feinen Nadeln krystallisierte und aus Wasser, in dem er ausserordentlich löslich ist, in deutlichen Dreiecken krystallisierte.

Die grösste Ausbeute an dieser Substanz erhielt ich, wenn ich Weinsäure, Formaldehyd und Salzsäure bei 150° 3 Stunden lang auf einander einwirken liess.

Der Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 138—140° und schmolz, wenn er vorher über Schwefelsäure getrocknet war, etwas eher.

Dies gewonnene Material wurde zunächst einige Tage über Schwefelsäure getrocknet, dann längere Zeit der Luft ausgesetzt und hierauf zur Analyse verwandt.

Analyse:

I. 0,2433 g ergaben 34,64 Proc. C und 4,45 Proc. H.
II. 0,2368 g ergaben 34,62 Proc. C und 4,34 Proc. H.
III. 0,2737 g verloren bei 100° in 2 Stunden 7,09 Proc. H_2O.

Da der Körper hierbei braun geworden war, wurde bei der II. Probe 7 Stunden lang auf 60° erwärmt.

IV. 0,1862 g verloren hierbei 6,44 Proc. und waren schwach bräunlich geworden.

Titration:

I. 0,1969 g gebrauchten 6,95 cc $^1/_3$ NaOH.

II. 0,2018 g gebrauchten 7,12 cc $^1/_3$ NaOH

(auf 0,5 g berechnet 17,59 und 17,65 cc).

Es könnte nach diesen Analysen und Titrationen eine Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} COOH \\ CHO \\ CHO \\ COOH \end{matrix} > CH_2 + {}^1/_2\, H_2O = C_5H_6O_6 + {}^1/_2\, H_2O$$

vorliegen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	35,09	34,64	34,62
H	4,09	4,45	4,34
		IV.	
$^1/_2\, H_2O$	5,26	6,44 (schwach bräunlich).	

Bei der Titration würden 0,5 g dieser zweibasisch gerechneten Säure 17,54 cc NaOH verlangen.

Gefunden	
I.	17,59
II.	17,65

Da die Substanz so äusserst schwer in grösserer Menge zu haben ist, und die Trennung mit Äther eine zu schwierige war, so wurde von der weiteren Untersuchung abgesehen, und ich möchte diese Mitteilung auch noch nicht als völlig festgestellt betrachten.

Es mögen hier noch folgende Reaktionen dieser Säure genannt werden:

1. Essigsaures Kali giebt keinen Niederschlag, der dem Weinstein ähnlich ist.

2. Chlorcalcium giebt auch bei vorheriger Neutralisation keinen Niederschlag.

3. Mit concentrierten Alkalien wird die Lösung schwach gelb gefärbt. Eine Parallelprobe mit Weinsäure dagegen gab keine Spur Gelbfärbung.

V. Einwirkung von Formaldehyd auf Schleimsäure.

Die Versuche, eine Methylenverbindung dieser Säure herzustellen, misslangen völlig, da ein eventuell entstandenes Derivat nicht von der Schleimsäure zu trennen war.

Hauptresultate.

Die Hauptresultate meiner Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Glykonsäure liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure eine Dimethylenglykonsäure, $C_8H_{12}O_7$.

Diese Säure sowie zahlreiche Salze derselben sind genau untersucht worden.

2. Zuckersäure liefert auf dieselbe Weise das Lakton einer Monomethylenzuckersäure, $C_7H_8O_7 + H_2O$, welche mit ihren Salzen und ihrem Äthylester eingehend geprüft wurden. Vielleicht ist es das leichte Entstehen eines Laktons, welches den Eintritt nur einer Methylengruppe gestattet.

3. Weinsäure bildet nur sehr schwer ein Formaldehydderivat. Es ist möglich, dass die Verbindung $C_5H_6O_6$ vorlag.

4. Aus Schleimsäure gelang es nicht, eine Formaldehydverbindung zu erhalten.

Diese Arbeit wurde im agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen unter Anleitung des Herrn Prof. Tollens angefertigt, dem ich für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank ausspreche.